

US-10081

D3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

63-17776

(11)Publication number : 55-144421

(43)Date of publication of application : 11.11.1980

(51)Int.Cl.

C01G 49/02
H01F 1/10

(21)Application number : 54-049715

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 24.04.1979

(72)Inventor : OKUYA KATSUNOBU
MORI TERUO
MASUDA MASATAKE
HIROSE YUKIO
KAIHARA NOBUO

(54) MANUFACTURE OF FERRITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high-quality ferrite effectively, by the procedure in which a solution of given mixed metal chlorides whose vapor pressure is low is roasted to give corresponding oxides by oxidation and the oxides are further mixed with metal oxides whose vapor pressure (as the chloride) is high and then sintered.

CONSTITUTION: A mixture of a given molal ratio of metal chlorides whose vapor pressure is low, e.g., a mixture of FeCl_2 and one or more of MnCl_2 , MgCl_2 , and NiCl_2 , is roasted to provide metal oxides by oxidation. Then, the metal oxides thus obtained are further mixed with other metal oxides whose vapor pressure (as the chloride) is high, e.g., CuO and ZnO , preferably, in a given proportion and then sintered. The roasting is preferably performed in a furnace of an oxygen-containing atmosphere after the drying of the mixed metal chlorides solution. Also, when CuO , etc., is added, a carbonate, e.g., CaCO_3 , BaCO_3 , etc., may be jointly added if needed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Polycrystalline

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭63-17776

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)4月15日

C 01 G 49/00

A-7202-4G

B-7202-4G

H 01 F 1/34

7354-5E

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フェライトの製造方法

⑯ 特 願 昭54-49715

⑰ 公 開 昭55-144421

⑱ 出 願 昭54(1979)4月24日

⑲ 昭55(1980)11月11日

⑳ 発 明 者 奥 谷 克 伸 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 森 輝 夫 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 増 田 雅 壮 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

㉓ 発 明 者 広 瀬 幸 雄 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

㉔ 発 明 者 海 原 伸 男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

㉕ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘

㉗ 審 査 官 雨 宮 弘 治

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 フェライトを構成する金属のうちその塩化物の蒸気圧が低い金属を塩化物混合溶液として所定のモル比で混合し、塩化物混合溶液を酸化焙焼して金属酸化物を形成し、フェライト構成元素のうち上記以外の塩化物としての蒸気圧が高い金属の酸化物を前記焙焼生成物に添加し、然る後焼結を行うことを特徴とするフェライト製造方法。

2 フェライトがソフトフェライトであり、塩化鉄と、塩化マンガン、塩化マグネシウムおよび塩化ニッケルのうちの少く共1種とが酸化焙焼され、そして後酸化亜鉛が焙焼生成物に添加される特許請求の範囲1項記載の方法。

3 溶液が水溶液である特許請求の範囲1項記載の方法。

4 酸化焙焼が塩化物混合溶液を乾固後酸素含有雰囲気の中で加熱により実施される特許請求の範囲1項記載の方法。

5 酸化焙焼が噴霧あるいは噴射焙焼法により実

施される特許請求の範囲1項記載の方法。

6 フェライト構成金属のうち鉄の出発原料が塩化鉄含有塩酸溶液である特許請求の範囲1項記載の方法。

7 炭酸塩の形で入手されるフェライト構成元素化合物が焙焼生成物に添加される特許請求の範囲1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、フェライトの製造方法に関するものであり、特にソフトフェライトを始めとするフェライトを構成する金属の塩化物混合溶液を原料としてフェライトを製造する方法における改善に関するものである。

フェライトの工業的製造方法は、フェライトを構成する金属の酸化物あるいは加熱により容易に金属酸化物に変化する金属炭酸塩等の化合物を所定のモル比に混合し、800~1000℃の温度で仮焼(予備焼成)し、粉碎し、成型し、そして焼成するのがもつとも一般的である。しかしながら、こ

の方法には、800～1000℃という比較的高温での長時間にわたる仮焼段階が必要とされ、仮焼生成物の粉碎が容易でなく、微視的に見た場合に製品に不均一性が認められることが多く、製造時に不純物が混入しやすく、更には製造に長時間を要すると云った多くの欠点が認識されている。特に、仮焼段階は、均質化および固相反応の促進を意図して行われるものであるが、原料の化学的および物理的性質によりその反応状態は著しく影響を受け、最終的にはフェライト磁気特性にかなりの変動を及ぼすに加えて、この段階の所要エネルギーコストがフェライト製造コストに占める比率も大きい。更に、フェライト原料中大半を占める Fe_2O_3 粉の出所源は現在製鉄所の圧延工程における酸洗い廃液中の塩化鉄(FeCl_2)が主流であり、フェライト原料として用いる為にこれを酸化焙焼しているのが実情であるが、この操作も余計な手間をかける。

上記方法に代るフェライト製造方法として多くの試みがあるが、その一つにフェライトを構成する金属の塩化物混合溶液を出発原料とする提案がある。この技術は金属塩化物を原料とするため上述した酸洗い廃液中の塩化鉄をそのまま使用する点でも有利である。これと関連して、本件出願人は先に、特公昭47-11550号において、フェライト構成金属の塩化物混合溶液を原料とし、これを噴射焙焼法によりフェライト微粉末を製造する方法を開示した。ここには、工程中で生じる廃ガス中の塩化水素を循環使用することも併せて開示されている。この方法は主に塩化物の蒸気圧の小さい金属から構成されるフェライトを対象としたものであり、その後の検討の結果、亜鉛のような塩化物蒸気圧の高い元素を組込んだフェライトの製造のために、この方法を使用した場合の最大の難点は、金属塩化物原料中蒸気圧の高いものが揮散してしまう事実にあることが判明した。例えばソフトフェライトの場合を例にとると、ソフトフェライトとして工業的に量産されているものの大部分は Fe_2O_3 ：70重量% M^{2+}O (M は Mn 、 Ni 、 Cu 、 Mg 等)：15～30重量%および ZnO ：0～15重量%として構成されるが、出発原料をすべて金属塩化物の形で使用すると、塩化亜鉛のような蒸気圧の高い金属塩化物は焙焼中揮散し、最終製品における目標濃度を大巾に下回ることになる。も

ちろん、ソフトフェライトの場合に限らず、その他のフェライトについても原料たる金属塩化物のうちに蒸気圧の高いものが含まれる場合にはすべて同じ事態が生ずる。

そこで、本発明者は、特公昭47-11550号の方法を塩化物の蒸気圧の高い元素をも構成要素とする各種フェライトの製造に拡大して応用しようフェライトを構成する金属の塩化物を原料としたフェライトを製造するに当つて、塩化物の蒸気圧が低い金属元素は塩化物混合溶液の形であらかじめ所定のモル比で混合を行い、塩化物混合溶液を酸化焙焼して金属酸化物を形成し、次いで上記以外の、塩化物の蒸気圧が比較的高い金属元素の酸化物を添加し、然かる後粉碎、成型および焼結という所定の処理を行うことにより上記問題の解決を計った。塩化物混合物を酸化焙焼して得られた生成物は非常に表面活性が強く、そして後に混合される酸化亜鉛を代表とする、塩化物の形では蒸気圧の高いフェライト構成元素の酸化物は他成分との反応性が強い上添加量も最大限15%程度であるから、後者を塩化物焙焼後に添加しても、焼結後に得られる製品の品質に全く弊害を与えないことが判明した。事実、この方法によれば焼結最高温度を酸化物を原料として仮焼後に焼結を行う一般方法に較べて50～100℃低くしても少く同等の品質の製品が得られる。斯様に、あらかじめ塩化物を焙焼して形成される酸化物と後添加される酸化物とがきわめて効果的に相互反応することもうまく利用することによつて、本発明は前述した金属塩化物の一部の揮発問題に対する解決策を与えたものである。

本発明をソフトフェライトの製造を例にとつて具体的に説明すると、ソフトフェライトとしては周知の通り、民生機器用、磁気ヘッド用等の用途に応じて Mn-Zn 系、 Ni-Zn 系、 Cu-Zn 系等の多種類のものが製造されている。一般的には、先にも触れたように、70重量%前後の Fe_2O_3 と、15～30重量%の M^{2+}O ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Ni 、 Cu 、 $\text{Mg}\cdots$)と、0～15重量%の ZnO とから構成されるものとみることができる。

フェライトの構成元素のうち鉄の塩化物(FeCl_2)は蒸気圧が低いので焙焼しても差支えない。塩化マンガン(MnCl_2)、塩化マグネシウム(MgCl_2)および塩化ニッケル(NiCl_2)もそ

5

の蒸気圧は低く、従つて酸化焙焼を実施しうる。塩化亜鉛 (ZnCl_2) 等は蒸気圧が高いので酸化焙焼することはできない。この他 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 のような炭酸塩の形で一般に入手される原料成分の一部は焙焼後にそのままの形で加えればよい。

従つて、製鉄所酸洗い廃液等の塩化鉄を含有する液を精製後、そこに塩化マンガン、塩化マグネシウムおよび塩化ニッケルのうち製造を意図するフェライトに応じて所望のものが所定のモル比の下に混入される。もちろん、これら金属塩化物が固体の形で入手される場合にはそれらを水に溶解して所定の濃度の金属塩化物水溶液を調製してもよいし、金属元素の形でこれらフェライト構成成分が入手される場合には塩酸に溶かした溶液の形で使用すればよい。溶媒としてはアルコール等も使用しうるが、工業的には水で充分である。いずれにせよ、塩化物の蒸気圧が低いフェライト構成金属元素の所定比の塩化物溶液が先ず調製される。

次いで、この金属塩化物混合溶液が $450 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焙焼され、金属酸化物の形に変換される。焙焼は、該溶液を乾固したものを酸化雰囲気の中に入れておいたり、あるいは溶液を所定の温度および酸化雰囲気中に保たれた室内に噴霧することによりまた同心管の中央から溶液をそして外周から火炎を噴出する設備を利用する火炎噴射焙焼法によつても実施されうる。焙焼後、金属酸化物の混合体が形成される。混合体は乾固後炉内で焙焼した場合には軟質のバルクとして得られ、これはきわめて崩れやすい性質のものである。噴霧法あるいは火炎噴射法の場合には細い粉末の形態で得られる。焙焼の際発生する塩酸は水に吸収させて塩酸水溶液を回収し、必要なら、原料調製に再使用される。

焙焼生成物には ZnO が所定量混合される。炭酸塩の形の CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 等の添加が所望される場合には、これらも同時に混合される。最終組成が目標値に一致するよう Fe_2O_3 あるいは Mn_2O_3 で若干の補正を行いつつこれら混合物は粉砕処理を施される。粉砕処理は湿式ボールミルによるものが好ましい。

粉砕品は、一般フェライト製造法と同様に、乾燥、顆粒形成、トロイダル等の所望の形状への成

6

型の各工程を経て焼結される。焼結は前述したように一般法より $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 低い $1270 \sim 1360^\circ\text{C}$ の最大温度で実施することができ、これは焼成炉の寿命、窯用具の寿命延長に大きく寄与する。焼結の初期段階で ZnO と Fe_2O_3 とが固相反応を起して $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成する際、膨脹が生じる。この膨脹は、それが材料全体の焼結による収縮分により相殺されるよう焼結促進の爲の添加剤を加えたりあるいは体積の収縮を生じる他の固相反応により緩和されるよう添加金属元素形態を選定することによつて実質上排除もしくは最小限に緩和することができる。

生成された焼結製品は、目標とする組成に合致ししかも均質性にも秀れており、後に実施例に示す通り従来製品と少く共同等の磁気特性を持つ満足すべき性能のものである。

以上説明したように、本発明は、 Fe_2O_3 源として FeCl_2 を含む酸洗い廃液をそのまま利用しそして従来からの一般法で必要とされた仮焼を排除しうる点で利益の大きい塩化物混合溶液を出発原料とするフェライト製造法において、一部の塩化物が焙焼中に揮散を生じるという問題を製品の品質に何等悪影響を与えずむしろ製品の品質を高めて克服したものであり、この方法の対象とするフェライトの分野の拡大を可ならしめそして目標組成と一致する最終組成の製品をきわめて容易に製造することを可能ならしめた点で工業的意義はきわめて大きい。更に、本発明によれば最高焼結温度を従来からの一般法より $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 下げても高品質の製品が製造されることが促証され、これは炉および備品の寿命を $2 \sim 3$ 倍にも延長しうる点で有益である。

以下本発明の実施例を述べる。

実施例 1

$\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 735.7 g および $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 26.43 g を秤取して純水 500 ml 中に溶解せしめた。この水溶液を乾固後、12 井金網を通過させそして後石英炉心管内に置いた。炉は 300°C / 時間の昇温速度で 750°C 迄昇温した。炉雰囲気として 100°C から水蒸気および空気の混合ガスを連続的に多量に送入した。焙焼生成物は茶黒色の軟質のバルクであり、容易に崩れる状態のものであった。

この焙焼生成物に 7.0 重量% の ZnO と 0.1 重量%

のCaCO₃を添加した後、湿式ボールミル粉碎を *に成型後、下記に示す2種の最高焼結温度におい
行つた。粉碎品を通常の方法によつてトロイダル* て焼結した。焼結体の磁気特性を下記に示す：

最高焼結温度	μ_i	Q	$\tan \delta / \mu_i$ (100KHz)	密度 (g/cm ³)	Bs	Hc	Br
1270°C	2054	140	3.48×10^{-6}	4.82	5320	0.23	1600
1360°C	2797	88	4.06×10^{-6}	4.91	5330	0.16	1700

上記値からわかるように、本方法は一般法によ
る材料に較べ低温で焼結しうるだけでなく、良好
な磁芯特性を示す。

液中に溶かして上記と同じ条件で実験を行つたと
ころ、ZnCl₂は焙焼中ほとんど蒸発してしまつ
た。

比較例として、ZnCl₂を最初から出発原料水溶 10